

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-324093

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	L G K		C 0 8 L 27/18	L G K
C 0 8 K 3/22	K J G		C 0 8 K 3/22	K J G
5/098	K J J		5/098	K J J

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-145868	(71)出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日 平成8年(1996)6月7日	(72)発明者 山本 美穂子 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
	(72)発明者 今▲吉▼ 正暘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54)【発明の名称】 抗ブロッキング性に優れる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、任意の熱可塑性樹脂へ配合可能であり、取り扱いが容易で、少量の添加でも分級し難く、難燃性、物性のばらつきの極めて少ない難燃性熱可塑性樹脂を与える事のできる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物を与える。

【解決手段】 分子量100万～2000万の範囲にあるポリテトラフルオロエチレン(A)0.1～50重量部、及び難燃助剤、熱安定剤、離型剤から選ばれる1種または2種以上の成分(B)99.9～50重量%からなり、(A)をバインダーとすることを特徴とする抗ブロッキング性に優れる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量100万～2000万の範囲にあるポリテトラフルオロエチレン(A)0.1～50重量部、及び難燃助剤、熱安定剤、離型剤から選ばれる1種または2種以上の成分(B)99.9～50重量%からなり、(A)をバインダーとすることを特徴とする抗ブロッキング性に優れる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、任意の熱可塑性樹脂へ配合可能であり、取り扱いが容易で、少量の添加でも分級し難く、難燃性、物性のばらつきの極めて少ない難燃性熱可塑性樹脂を与える事のできる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、安全性への要求から、樹脂の難燃化が広く行われてきており、樹脂の難燃化を目的として、難燃剤、難燃助剤を熱可塑性樹脂と溶融混練して製造する手法がとられている。この中で、ポリテトラフルオロエチレン(以下PTFE)は、滴下防止剤として使用されている。

【0003】一般にPTFEは、極少量でその効果を発揮するため、樹脂に対して数百ppm～数千ppm程度添加されている。しかし、粉体であるため、飛散による作業環境の汚染を生じたり、熱可塑性樹脂と混合する際、あるいは押出機等へのホッパー投入の際にPTFE同士が融着するブロッキング現象を生じたり、内壁に付着する等の問題を有していたため、定量的に取り扱うのに非常に煩雑な操作を必要とするものであった。また、得られた難燃性熱可塑性樹脂も、不均一混合が原因で、難燃性、物性のばらつきの大きいものであったり、混合時、あるいは押出機などへのホッパー投入時に内壁へ付着する等して、樹脂中のPTFEの含有量が添加量よりも低くなり、充分な難燃性が得られない場合があった。

【0004】これらの欠点を解消する手段として、一般的には熱可塑性樹脂とPTFEとのマスター・バッチ化、あるいは難燃剤とPTFEからなる粒状難燃剤組成物を製造し、これを熱可塑性樹脂に添加する方法が考えられる。しかし、マスター・バッチはバインダーとして熱可塑性樹脂を含有しているため、PTFEの分散性及びこれを用いた難燃性樹脂組成物の物性を考慮すると、配合される樹脂に応じてバインダーとなる熱可塑性樹脂の組成、分子量を選択する必要がある。その結果、多種のマスター・バッチが必要となるため、その管理は非常に煩雑なものとなってしまう。さらに、これは取り扱いは容易であるものの、PTFEが樹脂によって強固に固められているため、溶融混練を行う場合、しばしば樹脂中へ均一に分散しにくいという問題点を有していた。難燃剤とPTFEからなる粒状難燃剤組成物は、樹脂に難燃性を

付与するのに充分な量の難燃剤とPTFEを組み合わせると、熱可塑性樹脂への添加量が多くなってしまい、製造コストの上昇を招いてしまう。さらに、難燃剤を含有しているため、粒状難燃剤組成物は異種樹脂間での共通性が低く、従って樹脂毎にその組成を変えて製造する必要があり、PTFE組成物としての有用性は低い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、マスター・バッチ化して熱可塑性樹脂へ添加する従来の方法は、

10 取り扱いや定量性は良好であるものの、配合される樹脂を限定するため、管理が煩雑であったり、PTFEの樹脂中への分散性に問題があったため、満足な物性、難燃性が得られなかつたり、ばらついたものになってしまふという問題を有していた。また、粒状難燃剤組成物として添加する方法は、コスト面で不利であった。

【0006】そこで、本発明は、こうした問題点を解消した、すなわち、任意の熱可塑性樹脂に配合可能であり、取り扱いが容易で、少量の添加でも分級し難く、難燃性、物性のばらつきの極めて少ない難燃性熱可塑性樹脂を与えることのできる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、滴下防止剤であるPTFEをバインダーとすることにより、配合される樹脂を選ばず、抗ブロッキング性に優れ、運搬、混合時及び加熱混合機への供給ホッパー内では粒形を保持し、溶融混練時には即座に破碎して樹脂中へ難燃剤を均一に分散させる粒状PTFE組成物を発明するに至った。

30 【0008】すなわち本発明は、分子量100万～2000万の範囲にあるポリテトラフルオロエチレン(A)0.1～50重量部、及び難燃助剤、熱安定剤、離型剤から選ばれる1種以上の成分(B)99.9～50重量%からなり、(A)をバインダーとすることを特徴とする抗ブロッキング性に優れる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物に関する。

【0009】本発明におけるバインダーとは、粉体と混合することにより、粒状化した後もその混合物に粒形を保持させる賦形剤の役割を持つ成分を言う。粒状組成物中において、PTFEはバインダーの必須成分であるが、成分(B)における1種以上の成分がバインダーの1つとなつてもよい。

【0010】本発明で使用するPTFEの分子量は、100万～2000万である。これが100万未満であつたり、2000万を越えると、これを熱可塑性樹脂へ配合して得られた難燃性樹脂組成物の難燃性は不充分なものとなる。尚、本発明におけるPTFEの分子量とは、「Journal of Applied Polymer Science」17巻3253頁(1973)に記載されたDSC法により、下記の式に従い算出され

る値である。

【0011】数式1

$$Mn = 2 \cdot 1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5.16}$$

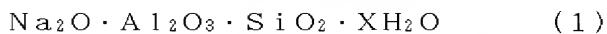
Mn: 数平均分子量

ΔH_c : 結晶化熱 (cal/g)

また、粒状PTFE組成物中におけるPTFEの量は0.1~50重量%である。これが0.1重量%未満であると、充分な滴下防止作用が得られず、50重量%を越えると抗ブロッキング性の劣ったものとなる。

【0012】本発明で使用する難燃助剤とは、難燃剤と併用することにより一段と優れた難燃性を付与することの出来る公知の化合物を意味する。例えば、無機系難燃助剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等の酸化アンチモン、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム等のモリブデン化合物、酸化スズ、水酸化スズ等のスズ系化合物、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等のジルコニウム系化合物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム等のホウ素系化合物、酸化鉄、硫化亜鉛等を挙げることが出来る。この中で好ましいのは、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化モリブデンである。また、有機系難燃助剤としては、フェノールアルデヒドノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノールノボラック樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0013】熱安定剤としては、ゼオライト、ハイドロタルサイト、ホウ酸金属塩、エチレンジアミンテトラ酢酸金属塩、有機スズ系化合物が挙げられる。ここでいうゼオライトとは、周期律表第I族、第II族及び第V族の金属から選ばれた少なくとも一種の金属を含むゼオライトであって、具体的には一般式(1)



(式中、Xは0~6の数を示す。)で示されるA型ゼオライトや、A型ゼオライトのNaを他の金属で置換したMg置換ゼオライト、Ca置換ゼオライト、Zn置換ゼオライト、Sr置換ゼオライト等が挙げられる。有機スズ系としては、ジブチルスズラウレート、ジ-n-オクチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート及びその共重合体、ジブチルスズビス(ブチルマレート)、ジブチルスズビス(オクチルマレート)、ジ-n-オクチルスズビス(ブチルマレート)、ジブチルスズラウレートマレート、ジメチルスズビス(オクチルチオグリコレート)、ジブチルスズビス(オクチルチオグリコレート)、ジ-n-オクチルスズビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジ-n-オクチルスズ-S, S'-ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)等が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0014】離型剤としては、飽和脂肪酸、及び飽和脂肪酸金属塩が挙げられ、例えばラウリン酸、ミリスチン

酸、ステアリン酸、パルミチン酸、アラキン酸、ベヘン酸、及びこれらの金属塩、例えばカルシウム、亜鉛、マグネシウム、バリウム等の塩が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0015】これらPTFE(A)、及び難燃助剤、熱安定剤、離型剤から選ばれる1種または2種以上の成分(B)の混合及び粒状に成形する方法としては特に限定はないが、例えば特開昭62-298438号公報記載の方法を用いることが出来る。尚、ここで言う粒状と

10 は、球形、柱形、あるいはそれに類似した形を言う。その際、必要に応じて難燃剤、顔料、染料、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、補強剤、充填剤、抗菌剤など公知の各種添加剤をその性能を損なわない程度に配合することが出来る。

【0016】また、本発明の粒状PTFE組成物は、公知の熱可塑性樹脂に配合することが出来る。熱可塑性樹脂としては、本発明の粒状PTFE組成物を均一に分散可能な樹脂であればよく、とくに制限はない。例えばホモポリマー、コポリマー及びこれらのゴム強化タイプが挙げられる。具体的には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメチルメタクリレート等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド及びこれらをゴム質重合体で補強したもの、及びこれらのアロイが挙げられる。

【0017】熱可塑性樹脂と粒状PTFE組成物、及び必要に応じて難燃剤、難燃助剤、熱安定剤、離型剤、顔料、染料、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、補強剤、充填剤、抗菌剤等各種添加剤をその物性を損なわない程度に添加する事が出来る。これらを配合する方法は、特に制限はないが、例えば、押し出し機、バンパリーミキサー、ローラー等による溶融混練が好ましい。

【0018】難燃剤としては、例えば、ハロゲン系、リン系の難燃剤が挙げられる。例えば、ハロゲン系難燃剤としては芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニルエーテル、ハロゲン化ポリフェニレンチオエーテル、ハロゲン化アルキルトリアジン化合物等が挙げられ、好ましくはブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート樹脂、ブロム化ポリスチレン樹脂、ブロム化架橋ポリスチレン樹脂、ブロム化ビスフェノールシアヌレート樹脂、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、(テトラブロモビスフェノールA、そのオリゴマー等)、ブロム化アルキルトリアジン化合物である。

50 また、リン系難燃剤としては、トリメチルホスフェ

ト、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリクレジルジホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等の非ハロゲンリン酸エステル、トリス(クロロエチル)ホスフェート、ビス(2,3ジブロモプロピル)2,3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、ビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェート等、含ハロゲン酸エステル等が挙げられる。これらの中でバインダーとして好ましいのは、テトラブロモビスフェノールA及びそのオリゴマーである。これらは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何らその範囲を限定されるものではない。

【0020】実施例1

粒状P T F E組成物(A-1)の製造

三酸化アンチモン(平均粒径: 0.79 μm)60重量部、粉末ポリテトラフルオロエチレン(分子量: 約500万)1重量部、ステアリン酸カルシウム8重量部をヘンシェルミキサーに入れ、非加熱条件下で高速で3分間程度混合攪拌し、一般粉末ロール型押し出し造粒機(円板ダイス: ダイス穴径2.5mm)で非加熱条件下で造粒し、ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとし、三酸化アンチモン、ステアリン酸カルシウムが分散された径2.5mm、長さ2.5~3.5mmの円柱形ペレットを得た。

【0021】実施例2

下に示されるA B S樹脂45重量部、A S樹脂55重量部、粒状P T F E組成物(A-1)3.5重量部、T B *

A B S樹脂: B Dゴム含有量=30.2重量%

B Dゴムを除く樹脂成分中におけるA N含有量=25.6重量%

〃 平均分子量 Mw=11.1×10⁴

A S樹脂 : A N含有量=25重量%

平均分子量 Mw=14.2×10⁴

(1) 耐衝撃性(I Z O D衝撃強度)

A S T M D-256の方法に準じて測定した。

【0026】(ノッチ付き、試験片厚さ1/4インチ)

(2) 曲げ弾性率

A S T M D-790の方法に準じて測定した。

【0027】(3) 燃焼性

U L 94、試験片厚さ1/8、1/12インチ、V-Oランクを判定する。

【0028】比較例1

* Aモノマー(テトラブロモビスフェノールAモノマー)19重量部、及びブチルスズマレート系熱安定剤($d^{25}=1.26 \sim 1.29$ 、 $n^{25}=1.50 \sim 1.52$)0.5重量部を池貝(株)社製PCM30押出機(2軸同方向押出機、 $\phi=30\text{ mm}$ 、 $L/D=33$)で、ホッパー下温度150°C、ダイス温度240°Cで溶融混練し、造粒した。この時得られたペレットを、経時に溶融混練開始直後品、中間品、最終品の3つに分け、それぞれ物性及び難燃性測定用試験片を作成した。物性測定用試験片はシリンダー温度240°C、金型温度45°Cにて、また燃焼性測定用試験片は、シリンダー温度220°C、金型温度60°Cにて射出成形を行った。物性及び燃焼性は以下の方法で評価した。その結果を表1、2に示す。

【0022】尚、ブタジエンゴム含有量及びA S含有量はF T - I Rにより、分子量はG P Cを用いて求めた。測定条件は以下の通りである。

【0023】(B D、及びA N含有量)

測定装置: J A S C O社製 F T / I R 7000

20 測定試料: コンプレッション成形により30 μmの厚さのフィルムを作成検量線法により定量を行った。

【0024】(分子量)

測定機器: 東ソー(株)社製

カラム: 東ソー(株)社製 G3000HXL、G4000HXL、G5000HXL、及びG6000HXLを直列に接続

展開溶媒: テトラヒドロフラン

流速: 1 m l / m i n

30 ポリスチレンを標準サンプルとして、検量線法により求めた。

【0025】

※実施例2で用いたA B S樹脂45重量部、A S樹脂55重量部、三酸化アンチモン(平均粒径: 0.79 μm)

40 3重量部、粉末T B Aモノマー19重量部、ブチルスズマレート系熱安定剤($d^{25}=1.26 \sim 1.29$ 、 $n^{25}=1.50 \sim 1.52$)0.5重量部、粉末ポリテトラフルオロエチレン0.05重量部を実施例2と同様に試料を作成、評価した。評価結果を表1、2に示す。

【0029】

※ 【表1】

	開始直後品				中間品				最終品				
	IZOD	冲击	難燃性	IZOD	冲击	難燃性	IZOD	冲击	難燃性	(J/m)	(MPa)	1/8"	1/12"
	(J/m)	(MPa)	1/8"	1/12"	(J/m)	(MPa)	1/8"	1/12"	(J/m)	(MPa)	1/8"	1/12"	
実施例2	92	2870	○	○	91	2880	○	○	91	2870	○	○	
比較例1	78	2890	○	○	84	2830	○	×	96	2870	×	×	

難燃性: ○…V-0

×…V-0 OUT

【0030】

【表2】

	物性	難燃性	均一性	総合評価
実施例2	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×

物性: ○…IZODの値が 90 J/m 以上

×…IZODの値が 90 J/m 未満

難燃性: ○…開始品、中間品、最終品の1/8", 1/12"

全てV-0をクリア

×…開始品、中間品、最終品の1/8", 1/12"

いずれか1つ以上がV-0 OUT

均一性: ○…IZODの最高値と最低値の差が 5 J/m 未満

×…IZODの最高値と最低値の差が 5 J/m 以上

* 【0031】表2より明らかなように、本発明は樹脂中に難燃剤が均一に分散し、物性、難燃性のばらつきのない難燃性熱可塑性樹脂組成物を与えることができる。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物は、任意の熱可塑性樹脂へ配合可能であり、取り扱いが容易で、少量の添加でも分級し難く、難燃性、物性のばらつきの極めて少ない難燃性熱可塑性樹脂を与える事のできる。

20

燃性熱可塑性樹脂を与える事のできる。

*

【手続補正書】

【提出日】平成8年7月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 分子量100万～2000万の範囲にあるポリテトラフルオロエチレン(A) 0.1～50重量%、及び難燃助剤、熱安定剤、離型剤から選ばれる1種または2種以上の成分(B) 99.9～50重量%からなり、(A)をバインダーとすることを特徴とする抗ブロッキング性に優れる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】すなわち本発明は、分子量100万～2000万の範囲にあるポリテトラフルオロエチレン(A) 0.1～50重量%、及び難燃助剤、熱安定剤、離型剤から選ばれる1種以上の成分(B) 99.9～50重量%からなり、(A)をバインダーとすることを特徴とする抗ブロッキング性に優れる粒状ポリテトラフルオロエチレン組成物に関する。

PAT-NO: JP409324093A
**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 09324093 A
TITLE: GRANULAR POLYTETRAFLUOROETHYLENE
COMPOSITION EXCELLENT IN
ANTIBLOCKING PROPERTIES
PUBN-DATE: December 16, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAMOTO, MIHOKO	
IMAYOSHI, MASANOBU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP08145868

APPL-DATE: June 7, 1996

INT-CL (IPC): C08L027/18 , C08K003/22 ,
C08K005/098

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a granular polytetrafluoroethylene compsn. which can be mixed into any thermoplastic resin and gives a flame-retardant thermoplastic resin hardly classifiable even when mixed in a small amt. by compounding a

specified amt. of polytetrafluoroethylene as the binder with a specified amt. of an ingredient selected from an auxiliary flame retardants, etc.

SOLUTION: This compsn. comprises 0.1-50wt.% polytetrafluoroethylene having a mol.wt. of 1,000,000-20,000,000 as the binder and 99.9-50wt.% at least one ingredient selected from among an auxiliary flame retardant (e.g. antimony trioxide), a heat stabilizer (e.g. dibutyltin dimaleate), and a mold release agent (e.g. calcium stearate). Since the compsn. contains polytetrafluoroethylene, i.e., a dripping inhibitor, as the binder, it can be mixed with any resin, is excellent in antiblocking properties, maintains its granular size during transport, during mixing, and in a feed hopper for a thermal mixer, and is instantly crushed in melt kneading to give a homogeneous dispersion/of a flame retardant in a resin.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO